Глава 7

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ

7.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА, БРОМА

Содержание в природных водах йода колеблется от микрограммов до десятков и сотен миллиграммов в 1 дм^3; содержание брома значительно выше.

Бром находится в форме простого аниона (Br^+). Формы нахождения йода в природных водах более разнообразны (I_2, I^-, IO_3^-).

В нефтегазопоисковой практике наличие повышенных значений йода и брома может быть использовано в качестве косвенных гидрогеохимических показателей нефтегазоносности и расценивается как благоприятный фактор, свидетельствующий о высокой степени гидрогеологической закрытости недр и сохранности нефтегазовых скоплений.

Исследованиями установлено, что присутствие йода и брома в осадочных породах пропорционально битуминозности пород.

Источником йода в пластовых водах является органическое вещество вмещающих пород растительного происхождения, а также липиды, вулканические возгоны.

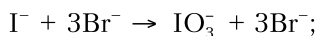
Содержание брома органического происхождения в подземных водах невелико, большая часть его имеет неорганическое происхождение и поступает в подземные воды в результате выщелачивания галогенных толщ, а также из продуктов дегазации вулканов.

Приводятся методы йодометрического определения йода с применением бромной воды в качестве окислителя и определение суммы йода и брома с применением натрия (калия) хлорноватистокислого (гипохлорита) в качестве окислителя; вычисление брома производят по разности между определениями. Кроме того, представляем методику измерения массовой концентрации бромид-ионов в природной воде методом колориметрического анализа.

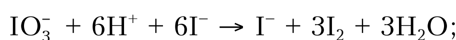
Отбор проб. Используют пробы, отобранные на общий анализ согласно “Требованиям к отбору проб”.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА С БРОМНОЙ ВОДОЙ

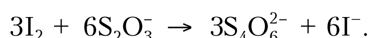
Сущность метода. Метод позволяет определять суммарно все неорганические формы (I_2, I^-, IO_3^-), основан на окислении йодидов до йодатов бромной водой и йодометрическом определении йода:



$$I^- + 3Br^- \rightarrow IO_3^- + 3Br^-;$$



$$IO_3^- + 6H^+ + 6I^- \rightarrow I^- + 3I_2 + 3H_2O;$$



$$3I_2 + 6S_2O_3^- \rightarrow 3S_4O_6^{2-} + 6I^-.$$

Мешающие влияния. Определению мешают ионы железа и высокие концентрации сероводорода.

Для устранения влияния железа в пробу добавляют 2–3 капли 2 н NaOH, кипятят, осадок отфильтровывают, промывают, объем фильтрата доводят до 50 см^3 и продолжают определение, как указано в проведении анализа.

В присутствии сероводорода в пробу добавляют большее количество бромной воды до появления желтого цвета.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор 1 г/дм^3. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 горячей воды и после охлаждения раствор фильтруют.

Бромная вода. В склянку с хорошо притертой пробкой наливают ~100 см^3 воды, добавляют ~2 см^3 брома, оставляют содержимое склянки в покое не менее суток для насыщения бромом. На дне склянки всегда должен находиться избыток нерастворившегося брома.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 200 г/дм^3. 11 см^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3) наливают в цилиндр с водой, объем доводят до 100 см^3.

Калий йодистый KI, раствор 6 г/дм^3. 0,6 г KI растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см^3.

Фенол C_6H_5OH, раствор 10 г/дм^3. 1 г свежеперегнанного фенола растворяют и общий объем раствора доводят водой до 100 см^3.

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3$, растворы 0,1 н и 0,01 н готовят из стандарт-титров с соответствующим разбавлением в мерных колбах. Проводят установку поправочного коэффициента нормальности растворов $Na_2S_2O_3$.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора $Na_2S_2O_3$. В коническую колбу с притертой пробкой

приливают 100 см^3 воды, прибавляют 10 см^3 раствора йодида калия (150 г/дм^3), 5 см^3 (1:4) серной кислоты и 20 см^3 0,01 н раствора бихромата калия. Раствор перемешивают, оставляют стоять в темноте 5 мин, после этого титруют раствором 0,01 н $Na_2S_2O_3$ до соломенно-желтого цвета, после добавления 5 капель крахмала до обесцвечивания.

$$K = 20/V,$$

где V – объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, см^3.

Титрование проводят в двух-трех параллельных пробах и берут среднее значение K, проверку делают 1 раз в неделю.

Крахмал, раствор 10 г/дм^3. 1 г крахмала растворяют в 100 см^3 воды и нагревают до кипения. Раствор фильтруют.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 2 н. 8 г NaOH растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 100 см^3 наливают 10–50 см^3 (в зависимости от минерализации) профильтрованной исследуемой воды, добавляют до 50 см^3 дистиллированной водой, 1 каплю раствора метилового оранжевого (1 г/дм^3), 6 капель раствора H_2SO_4 (200 г/дм^3), 8–10 капель свежеприготовленной бромной воды. При обесцвечивании раствора бромную воду добавляют до появления устойчивой желтой окраски. Колбочку ставят на электроплитку и нагревают содержимое до начала кипения (появления первого пузырька). Остаток брома выдувают резиновой грушей, добавляют 1–2 капли раствора фенола (10 г/дм^3) – образуется тетрабромфенол, раствор обесцвечивается.

Охлаждают содержимое колбы до комнатной температуры, добавляют 4 капли раствора H_2SO_4 (200 г/дм^3), 3 см^3 раствора KI (6 г/дм^3), выдерживают в темноте 5 мин. Титруют из микробюретки 0,01 н раствором натрия серноватистокислого до соломенно-желтого цвета, добавляя 5 капель раствора крахмала (10 г/дм^3), и продолжают титрование до обесцвечивания.

Обработка результатов

Массовую концентрацию йода X (мг/дм^3), X_1(мг-экв/дм^3) рассчитывают:

$$X = 0{,}2115 \cdot a \cdot K \cdot 1000/V; \quad X_1 = X/126{,}9,$$

где a – объем 0,01 н раствора натрия серноватистокислого,

израсходованный на титрование ионов йода, см^3; V – объем исследуемой пробы, см^3; 0,2115 – масса йода, эквивалентная 1 см^3 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$, мг; 126,9 – эквивалентная масса I^-, мг; K – поправочный коэффициент нормальности натрия серноватистокислого.

Допустимые расхождения между повторными определениями 1 мг/дм^3 при содержании йода более 2 мг/дм^3.

Пример. Объем исследуемой пробы V – 5 см^3; объем 0,01 н $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование a – 0,5 см^3; K = 1

$$X = 0{,}2115 \cdot 0{,}5 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 21{,}15 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 21{,}15 / 126{,}9 = 0{,}17 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

ГИПОХЛОРИТНЫЙ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ЙОДА И БРОМА

Сущность метода. Метод основан на окислении ионов брома и йода до бромат- и йодат-ионов гипохлоритом калия, разрушении избытка последнего муравьино-кислым натрием и йодометрическом определении йода и брома.

Содержание бром-ионов определяют по разности результатов титрования суммы Br^- и I^- и йода по методу с бромной водой.

Мешающие влияния. Определению мешают магний, железо, сероводород, большое содержание органического вещества.

При содержании ионов магния, превышающем в пробе 1–1,2 мг-экв/дм^3, щелочность гипохлорита полностью расходуется на осаждение гидроксида магния, образуется обильный осадок, который в условиях дефицита избытка щелочности может сорбировать ионы йода и брома. Для устранения их влияния анализ ведут из разбавленных растворов.

Определению мешает железо при содержании более 1 мг/дм^3. Его выделяют из раствора кипячением исследуемой воды с 2–3 каплями 2 н щелочи (NaOH). Полученный осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, объем доводят до 50 см^3 и определяют Br^- и I^-.

Влияние сероводорода устраняют, прибавив в пробу 0,3–0,5 мг кадмия уксуснокислого. Выпавший в осадок сульфид кадмия отфильтровывают.

При большом содержании органического вещества в воде (окрашенные воды) определение проводят, прибавляя большее количество гипохлорита, либо в разных аликвотах до получения воспроизводимых результатов.

Таблица 7.1

Ориентировочные объемы исследуемой воды при определении суммы йода и брома в зависимости от содержания брома

Содержание брома, мг/дм^3	Объем исследуемой воды, см^3
До 500	10
500–1000	5
1000–2000	1–2
Свыше 2000	Разбавление в 50, 100 раз

Объем исследуемой воды на анализ отбирают в зависимости от содержания брома (табл. 7.1).

При анализе рассолов, богатых бромом, определение ведут из разбавленных растворов в параллельных пробах разных объемов. Получив воспроизводимые результаты, убеждаются в правильности определения.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Натрий хлористый $NaCl$, насыщенный раствор. 365 г соли растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды при 20–25 °C, раствор фильтруют.

Калий йодистый KI, растворы 100 г/дм^3, 150 г/дм^3. Соответственно 10, 15 г KI помещают в мерный цилиндр, растворяют и объем доводят до 100 см^3. Раствор должен быть бесцветным, прозрачным. Йодистый калий может быть загрязнен свободным йодом, придающим раствору желтоватую окраску. Для очистки сухой кристаллический йодистый калий помещают на фильтре в воронку и промывают 96%-ным этиловым спиртом до тех пор, пока промывные порции спирта не станут бесцветными. Промытый йодистый калий помещают между слоями фильтровальной бумаги и сушат на воздухе в темном шкафу в течение суток. Очищенный препарат вновь проверяют на чистоту. Спирт регенерируют отгонкой.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3$, растворы 0,1 н и 0,01 н готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Крахмал, раствор 10 г/дм^3, 1 г крахмала растворяют в 100 см^3 воды, доводят до кипения. Раствор фильтруют.

Натрия или калия гидроксид, раствор 1,7 н. 68 г гидроксида натрия или 95,4 г гидроксида калия осторожно растворяют в воде, после охлаждения объем раствора доводят до 1 дм^3.

Калий марганцовокислый $KMnO_4$.

Кислота соляная HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кальций хлористый $CaCl_2$.

Приготовление натрия (калия) хлорноватистокислого (гипохлорита). В колбу *4* (рис. 7.1) установки для получения хлорноватистокислого натрия (или калия) наливают 1 $дм^3$ 1,7 н раствора гидроксида натрия или калия. Колбу погружают в сосуд *5* со льдом или снегом и охлаждают 1–2 ч.

Склянку *3* на 1/2 заполняют водой. В колбу *2* помещают 120 г калия марганцовокислого. В воронку *1* наливают соляную кислоту (плотность – 1,19 г/$см^3$) и открывают кран так, чтобы кислота поступала в колбу *2* по каплям. Расход соляной кислоты ~400 $см^3$.

Образовавшийся при взаимодействии соляной кислоты и перманганата калия хлор промывается в дистиллированной воде в склянке *3* и направляется в колбу *4*, заполненную щелочью. Насыщение щелочи продолжают 6–7 ч до получения 1,2–1,4 н раствора гипохлорита с остаточной щелочностью 0,3–0,5 н. Нормальность раствора гипохлорита начинают проверять через 2 ч после начала насыщения и далее через каждые 30 мин.

Оптимальными условиями получения гипохлорита являются

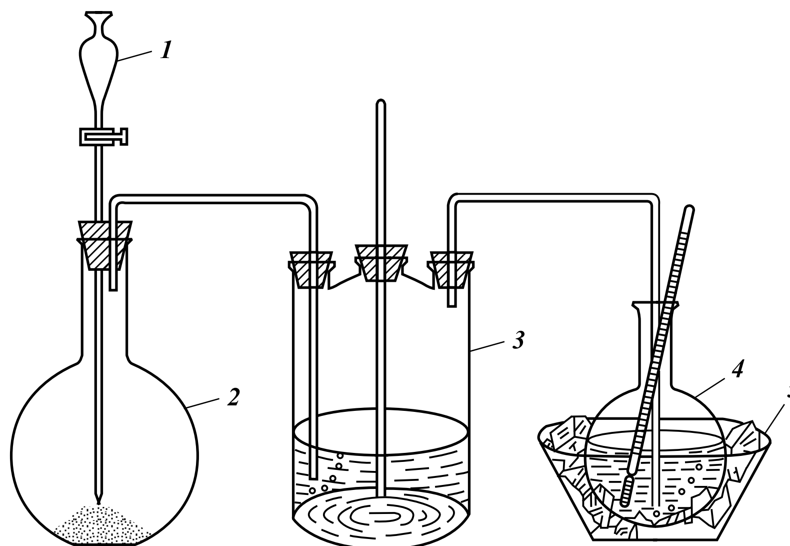


Рис. 7.1. Установка для получения гипохлорита натрия (калия):
1 – воронка с соляной кислотой; *2* – реакционная колба; *3* – промывная склянка; *4* – колба с раствором гидроксида натрия (калия); *5* – кристаллизатор со льдом

скорость подачи кислоты в реакционную колбу *2* – 30 капель в минуту; скорость барботирования хлора в склянке *4* 50÷60 пузырьков в минуту. Хлор поглощается интенсивно при температуре −3÷−5 °С. Для этого в лед *5* добавляется кальций хлористый. Раствор гипохлорита хранят в холодильнике.

Второй способ получения гипохлорита. Техническую хлорную известь отечественного производства заливают водой из расчета 1:2 по объему, закрывают, перемешивают и ставят в холодильник на 3–5 дн. для насыщения. Полученный раствор отфильтровывают и хранят в холодильнике.

Определение нормальности гипохлорита. В коническую колбу на 250 см^3 отмеряют 50 см^3 0,1 н раствора серной кислоты, прибавляют 10 см^3 раствора йодистого калия (100 г/дм^3), вносят точно 1 см^3 гипохлорита. Плотно закрывают колбу, перемешивают содержимое и титруют йод 0,1 н раствором натрия серноватистокислого. Нормальность раствора гипохлорита $н_1$ находят по формуле

$$н_1 \cdot V_1 = н \cdot V,$$

где V – объем раствора натрия серноватистокислого, израсходованный на титрование йода, выделенного 1 см^3 (V_1) раствора гипохлорита, см^3; н – нормальность раствора натрия серноватистокислого.

Избыточную щелочность определяют в той же пробе. Оттитровывают избыток серной кислоты 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода окраски от красной до желтой.

Расчет нормальности избыточной щелочности X в растворе гипохлорита производят по формуле

$$X = 50a - Vн - V_2 н_2,$$

где 50 – объем H_2SO_4, добавленный при определении нормальности гипохлорита, см^3; a – нормальность H_2SO_4, 0,1; V – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный при определении нормальности гипохлорита, см^3; н – нормальность $Na_2S_2O_3$, 0,1; V_2 – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование избытка H_2SO_4, см^3; $н_2$ – нормальность раствора NaOH.

Приготовленный описанным способом раствор гипохлорита натрия (калия) получается обычно 1,2–1,3 н с избыточной щелочностью, равной 0,2–0,3 н. Раствор гипохлорита из технической хлорной извести имеет нормальность ~ 0,66÷0,90.

Борная кислота H_3BO_3, насыщенный раствор. 55 г борной кислоты растворяют в 1 дм^3 воды. Раствор фильтруют.

Аммоний молибденовокислый $(NH_4)_2MoO_4$, раствор 10 г/дм^3. 1 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Натрий муравьинокислый $NaCHO_2$, раствор 200 г/дм^3. 20 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Соляная кислота HCI, раствор 1:1. Смешивают равные объемы кислоты (плотность – 1,19 г/см^3) и воды.

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением. При отсутствии стандарт-титра для приготовления 0,01 н раствора 0,4904 г $K_2Cr_2O_7$, высушенного при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:4. В термостойкий стакан с 80 см^3 воды приливают 20 см^3 кислоты (плотность – 1,84 г/см^3).

Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 10 см^3 исследуемой воды, добавляют 40 см^3 дистиллированной воды, 25 см^3 насыщенного NaCl, раствор гипохлорита (5 см^3 – первый способ получения или 10 см^3 – второй способ) и нагревают на плитке в течение 3 мин. Затем к раствору добавляют 10 см^3 насыщенного раствора борной кислоты и снова нагревают в течение 3 мин. После этого к раствору по каплям приливают 5 см^3 раствора муравьинокислого натрия (200 г/дм^3), кипятят раствор в течение 6 мин, затем охлаждают до комнатной температуры.

К охлажденному раствору добавляют 10 см^3 раствора йодида калия (100 г/дм^3), 1 см^3 катализатора раствора $(NH_4)_2MoO_4$ (10 г/дм^3) и 10 см^3 раствора HCI (1:1).

Колбу с анализируемым раствором помещают в темное место на 3 мин, после чего титруют 0,01 н раствором $Na_2S_2O_3$ до светло-желтого цвета с последующим добавлением 1–2 капель раствора крахмала (раствор синеет) и продолжают титровать до обесцвечивания раствора. Отмечают объем $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование.

Загрязнение реактивов ионами Br^- и I^- учитывается холостым опытом. Для этого в колбу отмеряют 50 см^3 дистиллированной воды и проводят определение Br^- и I^-, как описано выше.

При определении суммы йода и брома существенное влияние оказывает температурный режим. Все пробы должны нагреваться в одинаковых условиях.

Обработка результатов

Массовую концентрацию ионов брома X (мг/дм^3), X_1 (мг-экв/дм^3) рассчитывают:

$$X = 0{,}1332(a - b - a_1) \cdot K \cdot 1000/V; \quad X_1 = X/79{,}9,$$

где a – объем 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование суммы брома и йода, см^3; b – объем. 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование холостой пробы, см^3; a_1 – объем 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование йода, см^3; 0,1332 – масса брома, эквивалентная 1 см^3 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$, мг; 79,9 – эквивалентная масса Br^-, мг; K – поправочный коэффициент нормальности раствора $Na_2S_2O_3$.

Допустимые расхождения между повторными определениями 2 мг/дм^3 при содержании брома до 50 мг/дм^3; при более высоких концентрациях – 4 %.

Пример. Объем исследуемой пробы V = 5 см^3; объем раствора 0,01 н $Na_2S_2O_3$, израсходованный на определение суммы (I^-+Br^-) a = 8,2 см^3; на титрование холостой пробы b = 2,9 см^3; на титрование йода a_1 = 0,5 см^3; K = 1. Массовая концентрация брома:

$$X = (8{,}2 - 2{,}9 - 0{,}5) \cdot 0{,}1332 \cdot 1 \cdot 1000/5 = 127{,}87 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 127{,}87/79{,}9 = 1{,}60 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ БРОМИД-ИОНОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Выполнение измерений массовой концентрации бромид-ионов в пробах природной воды можно проводить колориметрическим методом на фотометре любой марки. Диапазон измеряемых концентраций (без разбавления) 1–10 мг/дм^3. При концентрации бромид-ионов свыше 10 мг/дм^3 пробу разбавляют дистиллированной водой.

Сущность метода. Метод основан на окислении бромид-ионов хромовокислым калием в кислой среде до свободного брома, экстракции брома хлороформом, образовании розового бромпроизводного розанилина при взаимодействии брома с фуксинсерной кислотой. Интенсивность светопоглощения бромпроизводного розанилина в хлороформе измеряют при длине волны 540 нм в кювете с толщиной светопоглощающего слоя – 10 мм. Объем пробы воды для определения бромид-ионов должен быть не менее 100 см^3.

Реактивы. Фуксин кислый, раствор в серной кислоте. На-

веску 0,1 г фуксина растворяют при нагревании в 100 $см^3$ дистиллированной воды. К 100 $см^3$ раствора приливают 1000 $см^3$ серной кислоты 1:20. Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Калий бромистый.

Приготовление основного стандартного раствора бромистого калия. Навеску 1,489 г калия бромистого, высушенного до постоянной массы при 105 °С, растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 $дм^3$. 1 $см^3$ раствора содержит 1 мг бромид-ионов.

Приготовление рабочего стандартного раствора бромистого калия. 10 $см^3$ основного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до 1000 $см^3$. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг/$см^3$ бромид-ионов.

Калий хромовокислый.

Кислота соляная.

Кислота серная.

Приготовление раствора серной кислоты 1:20. К 1000 $см^3$ дистиллированной воды приливают 50 $см^3$ концентрированной H_2SO_4 (d = 1,84).

Хлороформ медицинский.

Вода дистиллированная.

Приготовление градуировочных растворов.

В мерные колбы на 50 $см^3$ вносят 0–5–10–15–20–25–35–50 $см^3$ рабочего раствора бромида, доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием бромид-ионов 0–1–2–3–4–5–7–10 мг/$дм^3$. Далее с растворами проводят те же операции, что и с пробами.

Проведение анализа

В стакан на 150 $см^3$ помещают 50 $см^3$ анализируемой пробы (или градуировочные растворы) приливают 2,5 $см^3$ концентрированной HCl, перемешивают, 10 $см^3$ концентрированной H_2SO_4, перемешивают и ставят на водяную баню для охлаждения до 10–15 °С. Далее (не более чем в 3 пробы одновременно) добавляют 2,5 $см^3$ 10 % K_2CrO_4, перемешивают и выдерживают на водяной бане 10–20 мин (не дольше), накрыв стаканчики стеклянными воронками для уменьшения возможных потерь брома. Переносят содержимое стаканчика в делительную воронку на 100 $см^3$, цилиндром на 10 $см^3$ приливают 10 $см^3$ хлороформа и проводят экстракцию брома 1 мин. После разделения фаз слой хлороформа сливают в стаканчик, водную фазу отбрасывают. Хлороформ из стаканчика снова переносят в

делительную воронку, добавляют 5 $см^3$ раствора фуксина в серной кислоте. Перемешивают содержимое воронки встряхиванием в течение 1 мин.

После разделения фаз слой хлороформа фильтруют через предварительно смоченный хлороформом фильтр "красная лента" в пробирку с притертой пробкой. Через 1 ч раствор в пробирке готов к проведению измерений. Окраска устойчива не менее суток. Измерения проводят на колориметре при длине волны 540 нм в кювете 10 мм.

Обработка результатов

По результатам измерения градуировочных растворов строят график зависимости оптической плотности от концентрации компонента в растворе. Содержание бромид-иона в анализируемой пробе находят по графику. Если производилось разбавление, то результат умножают на разбавление. За окончательный результат принимают среднее из двух определений, имеющих допустимое расхождение (в $мг/дм^3$).

7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ

В природных водах аммоний присутствует в виде ионов аммония (NH_4^+), аммиака (NH_3) и недиссоциированных молекул NH_4OH. Количественное соотношение этих форм имеет важное экологическое значение и определяется величиной pH и температурой воды.

В водах нефтегазовых месторождений содержание иона аммония повышено по сравнению с водами пустых структур и является косвенным показателем нефтегазоносности. Генетически ион аммония связан с накопленным в период седиментогенеза органическим веществом, разлагающимся в анаэробных условиях в процессе катагенетических превращений.

Присутствие ионов аммония в поверхностных, питьевых и грунтовых водах связано с жизнедеятельностью микроорганизмов. Высокие концентрации ионов аммония характерны для поступающих в водоемы бытовых и промышленных стоков, что приводит к ухудшению санитарного состояния водоема. Еще более токсичным для гидробионтов является аммиак.

Отбор проб. Для определения ионов аммония используют пробу на общий анализ, отобранную согласно "Требованиям к отбору проб".

Пробу анализируют в день отбора или консервируют добавлением 0,3 $см^3$ раствора (1:1) или хлороформом 1–2 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды. Законсервированные пробы хранятся в холодильнике.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии реактива Несслера (йодно-ртутная соль и щелочь) с ионом аммония с образованием окрашенного в желтый цвет соединения – йодистого меркураммония. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов аммония.

Мешающие влияния. Определению мешают железо, жесткость, высокая минерализация, наличие сульфидов, органических соединений, окраска. Влияние их устраняют применением метода дистилляции (отгонка в щелочной среде).

В прозрачных водах допустимо применение прямого определения.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, безаммиачную дистиллированную воду.

Реактив Несслера (продается готовым). Рекомендуется хорошо отстаивать реактив, для определения использовать прозрачный слой. При получении новой партии проверять 2–3 точки на калибровочном графике.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 200 г/$дм^3$. 20 г NaOH растворяют в безаммиачной воде, объем доводят до 100 $см^3$.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 15 г/$дм^3$.

Натрия карбонат Na_2CO_3, раствор 15 г/$дм^3$. 1,5 г соответствующего реактива растворяют в воде в мерном цилиндре вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем до метки.

Безаммиачная вода. К 1 $дм^3$ дистиллированной воды добавляют по 1 $см^3$ растворов NaOH (15 г/$дм^3$) и Na_2CO_3 (15 г/$дм^3$) и кипятят в открытой колбе или стакане до уменьшения объема вдвое. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

Аммония хлорид NH_4Cl, основной стандартный раствор с концентрацией NH_4^+ 0,1 мг/$см^3$. Небольшое количество соли высушивают в сушильном шкафу при t = 105÷110 °С в течение 30–40 мин и охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция. Отвешивают 0,2970 г, растворяют в безаммиачной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, объем доводят до метки. Хранят раствор в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2–3 мес.

Рабочий стандартный раствор хлорида аммония, 0,01 мг/$см^3$. 50 $см^3$ основного стандартного раствора разбавляют и объем доводят до метки безаммиачной водой в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$.

Трилон Б (комплексон III), раствор 500 г/дм^3. Растворяют 10 г NaOH в 40 см^3 воды, добавляют 50 г трилона Б, объем доводят водой до 100 см^3 в мерном цилиндре.

Проведение анализа

Прямое определение. В мерную колбу (V = 100 см^3) вносят 1–50 см^3 исследуемой воды (в зависимости от концентрации NH_4^+), объем доводят до метки безаммиачной водой. Раствор переносят в коническую колбу (V = 250 см^3), добавляют 2 см^3 реактива Несслера, взбалтывают и через 20 мин колориметрируют в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, λ = = 440 нм (синий светофильтр).

Загрязнение реактивов учитывается холостым опытом. Определение проводят со 100 см^3 безаммиачной воды.

Если в исследуемом растворе после развития окраски появляется муть, то необходимо применить метод дистилляции.

Метод дистилляции. Собирают на шлифах перегонную установку. Очищают ее от следов аммиака кипячением дистиллированной воды до отрицательной качественной реакции на ион аммония с реактивом Несслера. После этого в колбу для перегонки наливают 1–10 см^3 исследуемой воды, 100 см^3 безаммиачной воды, 5 см^3 раствора гидроксида натрия (200 г/дм^3). Собирают в колбе-приемнике 30–50 см^3 отгона, доводят объем до 100 см^3 в мерной колбе безаммиачной водой и далее поступают как при проведении анализа при прямом определении.

Построение калибровочного графика для прямого определения. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят 0; 0,5; 1,0; ...; 10,0 см^3 рабочего стандартного раствора (0,01 мг/см^3 NH_4^+), что соответствует массовой концентрации NH_4^+ в пробе 0; 0,005; 0,01; ...; 0,1 мг/см^3, доводят объем до метки безаммиачной водой. Содержимое колб переносят в конические колбы на 250 см^3, вносят по 2 см^3 реактива Несслера, взбалтывают и через 20 мин колориметрируют в кювете с толщиной слоя 50 мм, λ = 440 нм (синий светофильтр).

Строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс значения концентрации NH_4^+ в пробе, мг/см^3, на оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом оптической плотности “холостой” пробы.

Построение калибровочного графика для метода дистилляции производят в идентичных условиях. Для этого 0; 0,5; 1,0; ...; 10 см^3 рабочего стандартного раствора (0,01 мг/см^3)

вносят в перегонную колбу, добавляют ~100 см^3 безаммиачной воды, 5 см^3 NaOH (200 г/дм^3) и далее поступают, как при проведении анализа.

Обработка результатов

Массовую концентрацию иона аммония X (мг/дм^3) и X_1 (мг-экв/дм^3) рассчитывают:

$$X = a \cdot 1000/V; \quad X_1 = X/18,$$

где a – массовая концентрация NH_4^+ в пробе, определенная по калибровочному графику с учетом холостой пробы, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3; 18 – эквивалентная масса NH_4^+, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями 0,05–0,1 мг/дм^3, если содержание не превышает 0,5 мг/дм^3. При более высоких концентрациях – 20 %.

По найденному содержанию аммония (в мг-экв/дм^3) можно рассчитать концентрации NH_3 и NH_4^+ в исследуемой воде в зависимости от pH и температуры воды.

Содержание NH_4^+ (%) находят, вычитая из 100 % указанное в табл. 7.2 содержание NH_3. Колебания в величине ионной силы мало отражаются на содержание аммония в воде.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа V = 1 см^3; pH воды = 8,0; t = 25 °C; оптическая плотность дистиллята – 0,332, холостой пробы – 0,012; значению 0,332 – 0,012 = 0,320 соответствует концентрация NH_4^+ в пробе 0,0624 мг/см^3. Массовая концентрация иона аммония

$$X = 0{,}0624 \cdot 1000/1 = 62{,}40 \text{ мг/дм}^3; \quad X_1 = 62{,}40/18 =$$

$$= 3{,}47 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Таблица 7.2

Относительное содержание NH_3 в воде, %, для ионной силы раствора 0,025, минерализации 1 г/дм^3

t, °C	pH								
	6	7	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11
25	0,05	0,49	4,7	13,4	32,9	60,7	83,1	93,9	98,0
15	0,02	0,23	2,3	6,7	19,0	42,6	70,1	88,1	96,0
5	0,01	0,11	0,9	3,3	9,7	25,3	51,7	77,0	91,5

По табл. 7.2 при pH = 8, t = 25 °C в воде содержится 4,7 % NH_3 или $3,47 \cdot 4,7/100 = 0,16$ мг-экв/дм^3; $m_{NH_3} = 0,16 \cdot 17 = 2,7$ мг/дм^3;

$$X_{NH_4^+} = (3,44 - 0,16) \cdot 18 = 59,04 \text{ мг/дм}^3.$$

7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

Система, включающая азотсодержащие вещества, должна рассматриваться при анализе вод как единое целое.

Источником поступления нитратов в воды является органическое вещество растительного и животного происхождения, при разложении которого в присутствии кислорода (аэробные условия) и бактерий освобождается аммиак (NH_3), окисляемый до нитритов (NO_2^-), затем до нитратов (NO_3^-). Помимо окисления бактерии способны также фиксировать атмосферный азот, восстанавливая нитраты и нитриты до аммиака и свободного азота.

В анаэробных условиях, что характерно для вод глубоких горизонтов, развиваются процессы денитрификации, ведущие к исчезновению NO_2^- и NO_3^- и образованию аммиака. Последний окисляется до свободного азота, насыщая им пластовые воды.

В поверхностных водах источниками поступления нитратов могут быть применяемые в сельском хозяйстве минеральные удобрения, содержащие азотнокислые соли, сбросы промышленных и бытовых сточных вод. По содержанию нитратов судят о санитарном состоянии воды. Для водоемов санитарно-бытового и рыбохозяйственного пользования допускается концентрация нитрат-иона 45 мг/дм^3 при суммарном содержании азота до 10 мг/дм^3.

Приводится арбитражный колориметрический метод определения нитратов с фенолдисульфоновой кислотой.

Отбор проб. Пробу отбирают согласно “Требованиям к отбору проб” и анализируют в день отбора. При отсутствии условий консервируют 2–4 см^3 хлороформа или 1 см^3 H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3) на 1 дм^3 исследуемой воды.

Сущность метода. Метод основан на реакции нитратов с фенолдисульфоновой кислотой с образованием нитропроизводных фенола, которые со щелочами образуют соединения, окрашенные в желтый цвет.

Чувствительность метода 0,1 мг/дм^3 нитратного азота.

Мешающие влияния. Определению мешают:

хлориды в концентрации более 10 мг/дм^3. Их влияние устраняют в ходе анализа добавлением эквивалентного количества сернокислого серебра;

цветность воды. В этом случае к 150 см^3 исследуемой воды добавляют 3 см^3 суспензии гидроксида алюминия, пробу тщательно перемешивают и после отстаивания в течение нескольких минут осадок отфильтровывают, отбрасывая первую порцию фильтрата;

незначительно завышают результаты нитриты, при содержании их 20 мг/дм^3 массовая концентрация нитратов увеличивается на 1 мг/дм^3.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Калий азотнокислый KNO_3, основной стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/см^3 нитратного азота. 0,7218 г азотнокислого калия, высушенного в течение двух часов при 105 °C, растворяют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, добавляют 1 см хлороформа и доводят объем до метки. Раствор хранят в холодильнике. Срок годности 1 мес.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/см^3 нитратного азота. 50 см^3 основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем водой до метки. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

Аммиак NH_4OH, 25%-ный водный раствор.

Квасцы алюмоаммонийные $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, или квасцы алюмокалиевые, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Алюминия гидроксид $Al(OH)_3$, суспензия. 25 г квасцов растворяют в 200 см^3 воды, раствор подогревают до 60 °C и постепенно, при постоянном помешивании, добавляют 11 см^3 раствора аммиака. После отстаивания осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде аммиака, хлоридов и нитратов.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3).

Кислота фенолдисульфоновая, раствор в H_2SO_4. 25 г кристаллического бесцветного фенола (если препарат окрашен необходима его очистка перегонкой) растворяют в 150 см^3 H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3) и нагревают в течение 6 ч на водяной бане с обратным холодильником. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Серебро сернокислое Ag_2SO_4, раствор. 1,10 г соли растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 250 см^3, объем доводят до метки. 1 см^3 раствора приблизительно эквивалентен 1 мг Cl^-. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Трилон Б, аммиачный раствор. 50 г соли растирают с 20 $см^3$ дистиллированной воды до получения пасты, растворяют в 50 $см^3$ раствора аммиака (25%-ный).

Проведение анализа

Отбирают 10–100 $см^3$ прозрачной или профильтрованной воды (в этом объеме содержание нитратного азота не должно превышать 0,6 мг). Добавляют раствор сернокислого серебра в количестве, эквивалентном содержанию хлор-иона в исследуемой пробе, осадок хлорида серебра отфильтровывают. Фильтр промывают водой, фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на водяной или песчаной бане досуха. Добавляют в чашку 2 $см^3$ раствора фенолдисульфоновой кислоты, растирают стеклянной палочкой до полного смешения с сухим остатком, затем переносят в мерный цилиндр небольшими порциями воды (общий объем 20 $см^3$).

Добавляют 7 $см^3$ раствора аммиака, развивается желтая окраска. Если при добавлении раствора аммиака выделяются гидроксиды металлов, их удаляют фильтрованием через стеклянный фильтр или прибавляют по каплям аммиачный раствор трилона Б до полного растворения осадка. Фильтрат или прозрачный раствор переносят в мерный цилиндр, объем доводят до 50 $см^3$ и колориметрируют, как при получении данных для калибровочного графика.

Построение калибровочного графика. В фарфоровые чашки вместимостью 50 $см^3$ пипетками вносят 0; 0,5; 0,7; ...; 20 $см^3$ рабочего раствора (0,01 мг/$см^3$ нитратного азота) и добавляют примерно 10 $см^3$ воды.

Выпаривают на водяной или песчаной бане. К сухому остатку добавляют 2 $см^3$ фенолдисульфокислоты и тщательно растирают стеклянной палочкой. Переносят, добавляя воду порциями (общий объем воды 20 $см^3$), в мерные цилиндры вместимостью 50 $см^3$. Приливают 7 $см^3$ раствора аммиака, перемешивают палочкой, доводят объем до 50 $см^3$ водой, вновь перемешивают до равномерного развития окраски желтого цвета по всему объему.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют на фотоэлектроколориметре на светофильтрах ($\lambda = 480 \div 490$ нм) в кюветах с толщиной слоя 3 см. Из величин оптических плотностей растворов вычитают оптическую плотность холостой пробы. Полученные результаты наносят на график: ось ординат – оптимальная плотность, ось абсцисс – массовая концентрация нитратного азота в пробе, мг/$см^3$.

Окраска стандартной шкалы растворов устойчива в течение нескольких недель и может быть использована для визуального определения.

Обработка результатов

Массовую концентрацию нитратов в пересчете на нитратный азот X (мг/дм^3) вычисляют:

$$X = a \cdot 1000/V,$$

где a – массовая концентрация нитратного азота в пробе, найденная по калибровочному графику или шкале стандартных растворов, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Массовую концентрацию нитрат-ионов (NO_3^-) X_1 (мг/дм^3) вычисляют:

$$X_1 = X \cdot 4{,}43,$$

где 4,43 – пересчетный коэффициент.

Допустимое расхождение между повторными определениями 0,1 мг/дм^3, при содержании в воде нитратного азота до 5 мг/дм^3, при более высоких концентрациях – 0,5 мг/дм^3.

Пример. Объем пробы, взятый на анализ V = 10 см^3; оптическая плотность пробы – 0,23; оптическая плотность холостой пробы – 0,11; оптическая плотность пробы с поправкой на холостой опыт – 0,12, что соответствует по калибровочному графику массовой концентрации нитратного азота в пробе a = = 0,085 мг/см^3.

$$X = 0{,}085 \cdot 1000/10 = 8{,}5 \text{ мг/дм}^3;$$

содержание нитратов

$$X_1 = 8{,}5 \cdot 4{,}43 = 37{,}66 \text{ мг/дм}^3.$$

7.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кремний присутствует в природных водах, в основном, в форме растворенной ортокремниевой кислоты H_4SiO_4, которая, слабо диссоциирует по реакции:



$$H_4SiO_4 \leftrightarrow H^+ + H_3SiO_4^-.$$

При нейтральных значениях pH лишь около 5 % растворенного кремния может находиться в форме аниона $H_3SiO_4^-$, при pH < 5 соединения кремния присутствуют в форме колло-

идной поликремниевой кислоты, которая при увеличении pH переходит в ортокремневую кислоту.

Кремниевая кислота легко дегидратируется, в результате этой необратимой реакции $H_4SiO_4 = 2H_2J + SiO_2$ образуется устойчивая форма SiO_2.

Кремний является биологически важным элементом, поэтому его содержание в поверхностных водах зависит от присутствия фитопланктона и носит сезонный характер.

Характерно высокое содержание силикатов в пластовых и попутных водах газовых и газоконденсатных месторождений. Отношение кремния к хлору в конденсационных водах на порядок и более выше, чем в пластовых водах. Это объясняется спецификой состава и повышенной агрессивностью конденсационных вод по отношению к силикатным породам, слагающим залежь.

Приводится колориметрический метод определения.

Отбор проб. Отбор проб проводят согласно "Требованиям к отбору проб" в полиэтиленовые бутыли, мутные воды предварительно фильтруют. Определение производят сразу после отбора, при отсутствии условий пробу консервируют 2 $см^3$ хлороформа или 1 $см^3$ раствора H_2SO_4 (1:3) на 1 $дм^3$ воды, пробы хранят не более 1–3 сут.

Сущность метода. Мономерно-димерная форма кремнекислоты реагирует в кислой среде с молибденом аммония, образуя окрашенную в желтый цвет кремнемолибденовую гетерополикислоту состава $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot 2H_2O$, существующую в растворах в двух формах: α- и β- форме. Лучшая воспроизводимость результатов – при доминировании в растворе α- формы, что имеет место при pH ~1,5 (0,05 н по HCl). Поэтому регулирование pH до 1,5 является обязательным. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации кремния в интервале от 0 до 15 $мг/дм^3$.

Мешающие влияния. Определению мешают:

высокое содержание органических веществ. Их удаляют концентрированием. Для этого пробу помещают в платиновую чашку, добавляют концентрированные кислоты – 1 $см^3$ H_2SO_4, 3 $см^3$ HNO_3 и выпаривают досуха. После исчезновения дыма слегка прокаливают, приливают 50 $см^3$ дистиллированной воды, 50 $см^3$ соляной кислоты и проводят определение;

железо (II), дающее синюю окраску. Устраняют добавлением нескольких кристаллов надсернокислого аммония;

фосфаты. Устраняют добавление раствора щавелевой или винной кислот. В присутствии фосфорной кислоты вводится поправка, для чего из найденного количества двуокиси крем-

ния вычитывается 0,5 мг на каждый миллиграмм содержания P_2O_5;

сероводород и сульфиды. Удаляют подкислением, продуванием воды воздухом;

фториды. Для удаления используют борную кислоту, добавляя в 20-кратном количестве;

цветность, мутность. Устраняют путем компенсирования окраски во время колориметрирования. Для этого проводят измерение оптической плотности фона исследуемой воды без добавления реактивов и вычитают ее из оптической плотности пробы.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и свежеприготовленную дистиллированную воду. Все реактивы, включая дистиллированную воду, хранят в полиэтиленовых емкостях.

Кислота серная H_2SO_4, плотность – 1,84 г/см^3.

Кислота серная H_2SO_4, растворы 1:1, 1:3. Один объем концентрированной серной кислоты добавляют соответственно к одному и трем объемам дистиллированной воды.

Кислота азотная HNO_3, плотность – 1,39 г/см^3.

Кислота соляная HCl, плотность – 1,19 г/см^3.

Кислота борная H_3BO_3.

Кислота щавелевая $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Хлороформ.

Аммоний надсернокислый $(NH_4)_2S_2O_3$.

Аммоний молибденовокислый $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, раствор 100 мг/дм^3. 10 г соли помещают в цилиндр вместимостью 100 см^3, растворяют в воде на холоде и доводят объем водой до метки. Раствор фильтруют.

Стандартный раствор кремния, содержащий 0,5 мг SiO_2 в 1 см^3. 2,175 г силиката натрия (Na_2SiO_3) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, объем доводят водой до метки.

Рабочий раствор кремния, содержащий 0,05 мг SiO_2 в 1 см^3. Готовят разбавлением стандартного раствора в 10 раз.

Стандартный раствор кремния удобно готовить из навески окиси кремния (SiO_2).

Приготовление основного стандартного раствора, содержащего 0,1 мг/см^3 SiO_2 (100 мг/дм^3 SiO_2). Навеску 0,100 г SiO_2 предварительно прокаленного при 900 °С, сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси для сплавления (2 г Na_2CO_3 + 1 г $Na_2B_4O_7$). При 900 °С в течение 15–20 мин до получения прозрачного сплава. После остывания сплав заливают в полиэтиленовом стакане горячей дистиллированной водой (около

100 см^3). Оставляют для выщелачивания на ночь. После полного разложения сплава, добавляют в стакан при энергичном помешивании сразу 100 см^3 HCl (1:3) и продолжают перемешивать до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу на 1000 см^3, обмывают стакан и тигель дистиллированной водой, доливают до метки, перемешивают. Раствор устойчив в течение года. Хранят в полиэтиленовой емкости.

Рабочий стандартный раствор SiO_2, 10 мг/см^3 готовится в день анализа разведением основного раствора дистиллированной водой в 10 раз.

Допустимо в качестве стандартов применять искусственные растворы, если шкала приготовленная из них имеет такую же окраску.

Пикриновая кислота (2, 4, 6 – тринитрофенол – $C_6H_2OH(NO_2)$, раствор соответствует окраске 0,05 мг SiO_2 см^3. 0,04 г кислоты растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, объем доводят водой до метки.

Хромовокислый калий (K_2CrO_4), раствор, окраска которого соответствует 0,5 мг SiO_2 см^3. 0,331 г соли растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, объем доводят до метки.

Рабочий стандартный раствор хромовокислого калия, содержащий 0,05 мг SiO_2 см^3. Готовят разбавлением стандартного в десять раз.

Проведение анализа

В пробирку с притертой пробкой помещают 20 см^3 исследуемой воды, прибавляют 2 см^2 молибденовокислого аммония и 4 капли раствора серной кислоты (1:1). Раствор перемешивают и через 15 мин колориметрируют в кюветах с толщиной слоя 2–5 мм при λ = 440 нм. Параллельно проводят "холостое" определение с 20 см^3 дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В пробирки вместимостью 20 см^3 отбирают 0,0; 1,0; 2,0; ...; 10,0 см^3 рабочего раствора силиката натрия (0,05 мг SiO_2/см^3), доводят объем до 20 см^3 водой, что соответствует содержанию SiO_2 в пробах 0,0; 0,05; 0,10; ...; 0,50 мг/см^3. Доливают в каждую пробирку по 2 см^3 молибденовокислого аммония и 4 капли раствора H_2SO_4 (1:1). Далее поступают, как описано в "Проведении анализа".

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая: на оси абсцисс массовые концентрации SiO_2 в пробах, мг/см^3; на оси ординат – соответствующие оптические плотности с поправкой на "холостой" опыт.

При применении искусственного раствора в пробирки вмес-

тимостью 20 см^3 пипетками вносят раствор пикриновой кислоты в количествах 0,0; 1,0; 2,0; ...; 10,0 см^3 и доводят дистиллированной водой до 20 см^3, что соответствует окраске кремнесодержащих растворов 0,00; 0,05; 0,10; ...; 0,50 мг SiO_2/см^3 в пробе.

Строят калибровочный график, как указано выше.

Обработка результатов

Содержание кремниевой кислоты X (мг SiO_2/дм^3), вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая доля кремниевой кислоты в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см^3; V – объем пробы воды, взятый для определения, см^3.

Содержание кремния Si X_1 (мг/см^3) вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \cdot 0{,}467,$$

где 0,467 – пересчетный коэффициент.

Допустимые расхождения при повторных определениях в интервале концентраций Si от 2 до 15 мг/дм^3 составляют 2 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа V – 20 см^3; оптическая плотность пробы – 0,10; оптическая плотность "холостой" пробы – 0,02; оптическая плотность анализируемой пробы с вычетом "холостой" – 0,08; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая доля SiO_2 – 0,115 мг/см^3 в пробе.

$$X = 0{,}115 \cdot 1000/20 = 5{,}75 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 5{,}75 \cdot 0{,}467 = 2{,}69 \text{ мг/дм}^3.$$

7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

Фосфор является важным биогенным элементом, содержание и формы его в поверхностных водах изменяются в зависимости от сезона. В поверхностные воды фосфаты попадают из почвы, из сточных вод или из органической массы при ее разложении.

Фосфор присутствует в водах в виде различных неорганических фосфатов, соотношение форм которых зависит от величины pH воды (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Соотношение форм фосфорной кислоты в зависимости от pH воды (в мольных процентах)

Компонент	pH						
	5	6	7	8	9	10	11
H_3PO_4	0,10	0,01	–	–	–	–	–
$H_2PO_4^-$	97,99	83,68	33,90	4,88	0,51	0,05	–
HPO_4^{2-}	1,91	16,32	66,10	95,12	99,45	99,59	99,73
PO_4^{3-}	–	–	–	–	0,04	0,36	3,47

Приводится колориметрический метод определения.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют добавлением 2 см^2 хлороформа на 1 дм^3 пробы, хранят при $t = 3 \div 5$ °C не более 3 сут.

Сущность метода. Метод основан на способности фосфатов образовывать с молибдатом аммония в кислой среде под действием восстановителей окрашенное синее соединение фосфорномолибденовой гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$, интенсивность окраски которого определяют колориметрически. Из всех применяемых для этой цели восстановителей наиболее устойчивую окраску дает свежеприготовленный раствор хлористого олова.

Мешающие влияния. Определению мешают кремниевая и мышьяковая кислоты, окрашивающие растворы в синий цвет, и восстановители: закисное железо, органические вещества, сульфиды и сероводород в концентрациях серы, превышающих 3 мг/дм^3. Их устраняют путем предварительного отделения органического вещества бутилацетатом и окислением легкоокисляющихся веществ перманганатом калия. Для этого 100 см^3 исследуемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 10 см^3 раствора серной кислоты (1:1) и по каплям 0,1 н раствор перманганата калия ($KMnO_4$) до устойчивой в течение нескольких минут слабо-розовой окраски. Затем добавляют 5 см^3 бутилацетата, содержимое встряхивают и оставляют до разделения слоев. Слой бутилацетата, окрашенный органическими веществами, отбрасывают, отделившуюся водную часть, содержащую фосфор, анализируют.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Бутилацетат (бутиловый эфир уксусной кислоты) $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$.

Калий марганцевокислый $KMnO_4$, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,84 г/см^3).

Аммоний молибденовокислый $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \cdot 4H_2O$, раствор 100 г/дм^3. 10 г соли растворяют в дистиллированной воде, объем доводят до 100 см^3, фильтруют, добавляют 300 см^3 раствора серной кислоты (1:1).

Кислота соляная HCl, плотность – 1,19 г/см^3.

Медь сернокислая $CuSO_4$, раствор 40 г/дм^3. 4 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре, объем доводят водой до 100 см^3.

Олово двухлористое $SnCl_2$, раствор. 100 мг металлического олова растворяют в 2 см^3 HCl (плотность – 1,19 г/см^3), добавляют 1 каплю раствора сернокислой меди, подогревают на водяной бане до полного растворения, объем доводят водой до 10 см^3. Употребляют свежеприготовленный раствор.

Калия фосфат однозамещенный KH_2PO_4, основной стандартный раствор. 0,1417 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят объем водой до метки. 1 см^3 раствора содержит 0,1 мг HPO_4^{2-}.

Рабочий раствор фосфата калия, содержащий 0,001 мг HPO_4^{2-}/см^3. Готовят разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз.

Проведение анализа

10 см^3 исследуемого раствора вносят в мерную пробирку на 20 см^3, добавляют 2 см^3 молибденовокислого аммония и 1 каплю двухлористого олова. Содержимое пробирки перемешивают однократным перевертыванием при закрытой пробке, оставляют на 5 мин и колориметрируют. При наличии фосфатов раствор окрашивается в голубой цвет.

Параллельно проводят "холостое" определение с дистиллированной водой.

Растворы колориметрируют на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 20–50 мм при $\lambda = 815$ нм.

Построение калибровочного графика. В колориметрические пробирки вместимостью 10 см^3 пипеткой вносят рабочий раствор однозамещенного фосфорнокислого калия (0,001 мг HPO_4^{2-}/см^3) 0,0; 1,0; 2,0; ...; 10,0 см^3 и доводят до 10 см^3 дистиллированной водой. Полученные растворы соответствуют содержанию HPO_4^{2-} в пробах 0,0; 0,001; 0,002; ...; 0,01 мг/см^3. Добавляют в пробирки по 2 см^3 молибдата аммония и по 1 кап-

ле двухлористого олова. Далее поступают, как в "Проведении анализа".

Строят калибровочный график: по оси абсцисс откладывают значения массовой концентрации HPO_4^{2-} в пробе, мг/см^3; по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом "холостого" определения.

Обработка результатов

Массовую концентрацию HPO_4^{2-}, X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000/V,$$

где a – массовая концентрация HPO_4^{2-} в пробе, найденная по графику, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Расхождения между повторными определениями при концентрациях HPO_4^{2-} до 0,2 мг/дм^3 составляют 5 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа, V = 10 см^3; оптическая плотность пробы – 0,13; "холостой" пробы – 0,05; оптическая плотность пробы с учетом "холостой" – 0,08; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая концентрация HPO_4^{2-} в пробе – 0,003 мг/см^3.

$$X = 0{,}003 \cdot 1000/10 = 0{,}3 \text{ мг/дм}^3.$$

7.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

Содержание бора в подземных водах углеводородных месторождений колеблется от единиц до десятков миллиграммов на 1 дм^3, указывая на глубинный характер его происхождения.

В зависимости от pH бор может находиться в виде различных боратов (солей борной и полиборной кислот), а также в виде свободных орто- и метаборной кислот. Предполагается также образование в природных водах растворимых органических и неорганических комплексных соединений бора.

В сильнощелочных водах бор находится в виде H_3BO_3 и $H_2BO_3^-$, соотношение их форм приведено в табл. 7.4.

Учитывая разнообразие соединений бора в природных водах и трудность выявления преобладающего соединения в химических анализах, бор выражают в виде элементного бора (B).

Таблица 7.4

Соотношение H_3BO_3 и $H_2BO_3^-$ в сильнощелочных водах, %

Компонент	pH				
	7	8	9	10	11
H_3BO_3	100	98	63	15	2
$H_2BO_3^-$	0	2	37	85	96

В поверхностных водах соединения бора содержатся в незначительных концентрациях и являются их естественной составной частью.

Высокое содержание бора отмечается в промышленных и бытовых сточных водах, образующихся при производстве или применении различных стиральных порошков.

Приводится объемный титриметрический метод определения бора, применимый для широкого диапазона концентраций.

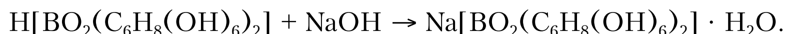
Отбор проб. Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду согласно “Требованиям к отбору проб”.

Сущность метода. Метод заключается в способности борной кислоты образовывать с органическими гидроокисными соединениями (маннит, инвертный сахар, глюкоза и др.) более сильные комплексные кислоты, которые могут быть количественно оттитрованы щелочью. Константа диссоциации комплексной маннито-борной кислоты $K = 6 \cdot 10^{-6}$, в 10^4 раз больше, чем первая константа диссоциации борной кислоты ($K = 6 \cdot 10^{-10}$). Поэтому борная кислота, как чрезвычайно слабая, не титруется. Добавление маннита (или инвертного сахара) переводит борную кислоту в маннито-борную по реакции:



$$C_6H_8(OH)_6 + H_3BO_3 = H[BO_2C_6H_8(OH)_6] + H_2O,$$

которая оттитровывается с индикатором фенол-рот или фенолфталеином.



$$H[BO_2(C_6H_8(OH)_6)_2] + NaOH \rightarrow Na[BO_2(C_6H_8(OH)_6)_2] \cdot H_2O.$$

Мешающие влияния. Определению мешают железо, алюминий, медь, никель и другие тяжелые металлы, фосфаты, аммоний, фтор, слабые кислоты (H_2CO_3, H_2S, CO_2, H_2SiO_3), окрашенные органические вещества, карбонаты, гидрокарбонаты.

Допустимые концентрации мешающих веществ при определении бора: Fe^{3+} – 1,0 мг/дм^3; NH_4^+ – 10 мг/дм^3; HPO_4^{2-} – 50 мг/дм^3; SiO_2 – 100 мг/дм^3. От влияния этих компонентов освобождаются путем взятия на анализ меньших аликвот исследуемой воды.

От многих элементов в виду их низкой концентрации можно не освобождаться.

От углекислого газа и сероводорода освобождаются кипячением.

От Fe^{3+} освобождаются осаждением щелочью.

При содержании аммония более 1 мг в пробе его удаляют кипячением пробы со щелочью.

Органические вещества и окраску удаляют активированным углем. Для этого 10 $см^3$ исследуемой воды помещают в стакан, подкисляют 0,5 $см^3$ HCl (100 г/$дм^3$), добавляют ~50 мг угля (на кончике шпателя), перемешивают раствор и оставляют на 1 ч. После этого уголь отфильтровывают через фильтр "синяя лента" и промывают водой (для уплотнения фильтр предварительно обрабатывают сначала холодной, затем два раза кипящей водой). Общий объем доводят до 50 $см^3$ и продолжают операции как в проведении анализа.

Карбонатные и гидрокарбонатные ионы разрушают соляной кислотой, предварительно добавляя ее к исследуемой воде, удаляют CO_2 и оттитровывают избыток HCl раствором щелочи с индикатором метил-рот.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду, освобожденную от CO_2 кипячением.

Метиловый красный, индикатор, раствор 2 г/$дм^3$. 0,2 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ 60 % этилового спирта (61 $см^3$ спирта + 39 $см^3$ воды).

Феноловый красный, индикатор, раствор 4 г/$дм^3$. 0,4 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ 20 % этилового спирта (20 $см^3$ спирта + 80 $см^3$ воды).

Метиловый оранжевый, индикатор, раствор 1 г/$дм^3$. 0,1 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ горячей воды. После охлаждения раствор фильтруют.

Фенолфталеин, индикатор, раствор 10 г/$дм^3$. 1 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Кислота борная H_3BO_3, стандартный раствор, содержащий бор 0,1 мг/$см^3$. 0,286 г дважды перекристаллизованной H_3BO_3 помещают в колбу вместимостью 500 $см^3$ и растворяют в воде, объем раствора доводят до метки.

Буферная смесь (pH = 7,6). Буферную смесь готовят путем смешивания растворов А и Б.

Раствор А, 0,2 М раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного. 3,5595 г $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ растворяют в воде в мерной колбе на 100 $см^3$, объем раствора доводят до метки.

Раствор Б, 1 М раствор лимонной кислоты. 2,1 г лимонной кислоты растворяют в воде в мерной колбе емкостью 100 $см^3$, объем доводят до метки.

С помощью бюреток и пипеток отмеривают 93,65 $см^3$ раствора А и 6,35 $см^3$ раствора Б, смешивают их в колбе, добавляют 4 капли раствора фенолового красного. Раствор хранят плотно закрытым.

Маннит (кристаллический). Используется без какой-либо предварительной обработки, но должен быть проверен холостым опытом на содержание свободной минеральной кислоты. Найденное количество кислоты учитывается при определении бора.

Бария гидроксид $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, раствор 0,025 н или натрия гидроксид NaOH, раствор 0,025 н. 100 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ или NaOH заливают 100 $см^3$ освобожденной от углекислоты прокипяченной дистиллированной водой, интенсивно взбалтывают, закрывают и оставляют стоять 5–7 сут. После этого определяют нормальность полученного раствора.

Отбирают пипеткой точно 1 $см^3$ (V) полученной щелочи, добавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды и титруют 0,1 н раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Нормальность раствора $Ba(OH)_2$ (н) рассчитывается:

$$V \cdot н = V_1 \cdot н_1,$$

где V_1 – объем HCl 0,1 н, израсходованный на титрование, $см^3$; $н_1$ – нормальность HCl.

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ отмеряют раствор $Ba(OH)_2$ 0,025 н в количестве 1000 $см^3$, объем доводят до метки водой, освобожденной от углекислоты. Полученный раствор $Ba(OH)_2$ имеет нормальность 0,025.

Пример. На титрование 1 $см^3$ $Ba(OH)_2$ пошло 2,4 $см^3$ HCl 0,1 н; $н_{Ba(OH)_2} = 2{,}4 \cdot 0{,}1 = 0{,}24$.

$$V_{Ba(OH)_2} = 1000 \cdot 0{,}025/0{,}24 = 104{,}2 \text{ см}^3.$$

Для приготовления раствора 0,025 н берут 104,2 $см^3$ раствора $Ba(OH)_2$, помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в воде, объем доводят до метки.

Установка титра 0,025 н раствора $Ba(OH)_2$. Отбирают 10 $см^3$ стандартного раствора борной кислоты, добавляют 40 $см^3$ воды и проводят определение как указано в проведении анализа.

Титр $T_{Ba(OH)_2}$ (мг/$см^3$) вычисляют по формуле

$$T_{Ba(OH)_2} = V \cdot C / V_1,$$

где V – объем борной кислоты, см^3; C – содержание бора в растворе борной кислоты, мг/см^3; V_1 – объем 0,025 н $Ba(OH)_2$, израсходованный на титрование борной кислоты после добавления маннита, см^3.

Пример. На титрование 10 см^3 стандартного раствора борной кислоты пошло 3,7 см^3 0,025 н $Ba(OH)_2$:

$$T_{Ba(OH)_2} = 10 \cdot 0{,}1 / 3{,}7 = 0{,}27 \text{ мг/см}^3.$$

Титрование проводят три раза и берут среднее значение.

Уголь активированный. 20 г активированного угля заливают 200 см^3 соляной кислоты (10 г/дм^3), смесь перемешивают и оставляют на ночь. После этого раствор кислоты сливают, уголь заливают дистиллированной водой (V = 200 см^3), хорошо взбалтывают, снова сливают. Промывку проводят до отрицательной реакции на ион хлора, отмытый уголь высушивают в термостате при температуре 70–80 °С и хранят в банке с притертой пробкой.

Проведение анализа

В коническую колбу пипеткой отмеряют 10 см^3 исследуемой воды, цилиндром 40 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 2–4 капли раствора метилового красного (2 г/дм^3) и приливают по каплям 0,1 н раствор HCl до кислой реакции и избыток 0,5 см^3. Колбу соединяют с обратным холодильником и раствор кипятят в течение 10 мин для удаления CO_2.

При наличии сероводорода кипячение продолжают до отсутствия H_2S по качественной реакции на свинцовую бумагу (для этого намоченную в дистиллированной воде полоску свинцовой бумаги кладут на открытый конец холодильника). Затем колбу отсоединяют от холодильника, закрывают резиновой пробкой, снабженной двумя отверстиями: в одном находится стеклянная трубка с натронной известью, другое, предназначенное для носика бюретки, должно быть закрыто стеклянной палочкой.

Колбу быстро охлаждают холодной водой, оттитровывают избыток HCl раствором $Ba(OH)_2$ 0,025 н до появления желтой окраски по метиловому красному.

Далее определение ведут или а) с индикатором фенолфталеин или б) с индикатором феноловый красный:

а) к исследуемой воде после нейтрализации избытка соляной кислоты добавляют 4–5 капель раствора фенолфталеина

(10 г/дм^3), 0,5–1 г маннита и титруют маннито-борную кислоту 0,025 н раствором щелочи до перехода окраски в розовую. Прибавляют новую порцию маннита и титруют снова до розовой окраски. Если цвет раствора при прибавлении новой порции маннита не изменился, то считают титрование законченным;

б) к исследуемой воде после нейтрализации избытка соляной кислоты прибавляют 4 капли фенолового красного и продолжают титровать щелочью до неисчезающей в течение минуты окраски, соответствующей окраске стандарта, в качестве которого используется буферный раствор, имеющий pH = 7,6. Прибавляют 0,5–1 г маннита и титруют выделившуюся маннито-борную кислоту 0,025 н раствором щелочи до цвета стандарта. Добавление новых порций маннита и титрование продолжают до тех пор, пока при внесении очередной порции маннита раствор не перестает менять розовую окраску.

При повышенных концентрациях бора после добавления в анализируемый раствор маннита окраска его может быть розовой. Это связано со значительным понижением pH раствора от образовавшейся маннито-борной кислоты, что влечет переход в розовый цвет индикатора метилового красного. При титровании такого раствора щелочью окраска постепенно переходит в желтую и в конце титрования снова розовеет от индикатора фенолового красного. В таком случае необходимо повторить анализ с меньшим объемом воды.

Обработка результатов

Массовую концентрацию бора X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = V_1 \cdot T \cdot 1000 / V,$$

где V – объем исследуемой воды, см^3; V_1 – объем 0,025 н $Ba(OH)_2$, израсходованный на титрование бора после добавления маннита, см^3; T – титр 0,025 н раствора $Ba(OH)_2$, мг/см^3.

Допустимые расхождения между повторными определениями 1 мг/дм^3, если его содержание не превышает 20 мг/дм^3; при более высоких концентрациях – 5 %.

Пример. Объем исследуемой воды V = 10 см^3; объем 0,025 н $Ba(OH)_2$, израсходованный на титрование, V_1 = 1,77 см^3; $T_{Ba(OH)_2}$ = 0,27.

$$X = 1{,}77 \cdot 0{,}27 \cdot 1000/10 = 47{,}79 \text{ мг/дм}^3.$$

7.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ

О концентрации бария в подземных водах газовых и газоконденсатных месторождений имеется мало данных. Содержание бария может оказаться ценным коррелятивом для различия отдельных горизонтов и пластов в пределах одного месторождения, которые трудно отличить по химическому составу (например, валанжинские пласты Севера Тюменской области). Практика показала, что присутствие в подземных водах иона бария находится в прямой зависимости от наличия или отсутствия газонефтяной залежи и при удалении от контура нефтегазоносности снижается. Причем в чисто газовой залежи содержание бария, как правило, выше чем в газоконденсатной.

Приводится весовое определение бария.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб" и подкисляют HCl (плотность – 1,19 г/см^3) из расчета 1 см^3 на 1 дм^3 воды.

Сущность метода. Метод основан на соосаждении иона бария серной кислотой с образованием малорастворимого мелкокристаллического осадка $BaSO_4$ с последующим определением его весовым методом.

Мешающие влияния. Определению мешают карбонаты кальция и магния, так как с ними могут соосаждаться карбонаты бария, поэтому пробу подкисляют при отборе.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 2 н. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают ~0,5 дм^3 дистиллированной воды, добавляют 56 см^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3). После охлаждения доводят объем водой до метки.

Кислота соляная HCl, раствор 2 н. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают ~ 0,5 дм^3 воды добавляют 162 см^3 соляной кислоты (плотность – 1,19 г/см^3) и после охлаждения доводят объем водой до метки.

Серебро азотнокислое $AgNO_3$, раствор 0,1 н. Способ приготовления описан ранее.

Проведение анализа

25 см^3 исследуемого раствора отбирают в термостойкий стакан вместимостью 100 см^3 и нагревают на водяной бане почти до кипения. Для предупреждения образования коллоидных осадков вводят в пробу 3 см^3 2 н раствора соляной кислоты. Медленно (1 капля в секунду) добавляют 3 см^3 серной кислоты

(2 н), предварительно подогретой, тщательно и энергично перемешивая смесь стеклянной палочкой.

Выпавший мелкокристаллический осадок оставляют на водяной бане на 2–3 ч для созревания. Затем накрывают стакан часовым стеклом и оставляют его на ночь.

Для проверки полноты осаждения на следующий день в раствор над созревшим и отстоявшимся осадком осторожно вводят 1–2 капли раствора серной кислоты (2 н). В случае неполного осаждения при повторном добавлении серной кислоты происходит помутнение раствора из-за образовавшегося осадка сульфата бария. Необходимо добавить еще 1 см^3 раствора серной кислоты и повторить операции, связанные с созреванием и выпадением осадка.

При отсутствии мути осадок количественно переносят на воронку с фильтром "синяя лента", промывая горячей водой с 1–2 каплями раствора серной кислоты до отрицательной реакции на ион хлора (проба с $AgNO_3$).

Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянного веса фарфоровый тигель и озоляют на газовой горелке, наблюдая, чтобы не происходило вспышки фильтра при озолении, так как, в этом случае, может произойти образование сульфида бария по реакции: $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$, и количество образовавшегося сульфата бария окажется существенно заниженным.

Затем тигель с озоленным осадком помещают в муфельную печь и доводят до постоянного веса при температуре 800 °С.

Обработка результатов

Массовую концентрацию бария X (мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot 0{,}5885 \cdot 1000 / V,$$

где a – масса тигля с осадком, мг; b – масса тигля, мг; 0,5885 – коэффициент пересчета $BaSO_4$ на Ba; V – объем пробы, взятый на анализ, см^3.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 3–5 % в зависимости от концентрации бария в воде.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа V = 25 см^3; масса тигля с осадком a = 8676,5 мг; масса пустого тигля b = = 8676,0 мг.

$$X = (8676{,}5 - 8676{,}0) \cdot 0{,}5885 \cdot 1000 / 25 = 11{,}77 \text{ мг/дм}^3.$$

7.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Присутствие ртути отмечено в подземных водах углеводородных месторождений. Она может находиться в ионной форме (Hg^{2+}) и в составе ртутьорганических комплексов, в виде которых осуществляется ее миграция. Основной формой миграции ртути считают газопаровую фазу, поэтому ртуть присутствует и в конденсационных водах, и в газовой фазе. Известна прямая связь ртути с тепловыми аномалиями.

Ртуть и ее соединения способны накапливаться в водах и породах. При разработке месторождений существует опасность попадания пластовых вод на поверхность. В связи с этим определение ртути должно быть предусмотрено при проведении гидрогеоэкологического мониторинга.

Отбор проб. Пробы отбирают в полиэтиленовые емкости согласно "Требованиям к отбору проб". В присутствии механических примесей пробу фильтруют через плотный фильтр "синяя лента" и консервируют серной кислотой (плотность – 1,84 г/см^3) или азотной кислотой (плотность – 1,39 г/см^3) из расчета 1 см^3 кислоты на 1 дм^3 пробы. Анализ выполняют сразу после доставки проб в лабораторию.

Сущность метода. Фотометрическое определение основано на взаимодействии ртути (II) с дитизоном в кислой среде (pH ~1,5÷2) с образованием желто-оранжевого комплекса – дитизоната ртути, который растворяется в органическом растворителе.

Метод специфичен для ртути и применим для широкого диапазона концентраций от сотых долей миллиграмма до десятков миллиграмм в 1 дм^3.

Мешающие влияния. Метод весьма чувствителен к малейшим загрязнениям, поэтому применяемая посуда должна быть предназначена только для этого анализа, делительная воронка для экстрагирования должна быть выполнена из кварцевого или молибденового стекла.

Определению мешают медь, серебро, которые в кислой среде образуют также дитизонаты, экстрагируемые хлороформом. Влияние меди устраняют переводом ее в комплексные соединения трилоном Б, серебра – роданистым калием.

В пробах воды с большим содержанием кальция (больше 10 г/дм^3) вместо серной кислоты для консервации применяют азотную кислоту (1:1) в количестве 5 см^3 на 1 дм^3 пробы, так как при прибавлении серной кислоты образуется сульфат кальция, мешающий определению ртути. Количество дитизона при этом уменьшают вдвое.

Перед определением проводят окисление пробы перманганатом калия для выделения ртути (II). При этом органические вещества и восстановители, присутствующие в воде, окисляются и переходят в форму, не мешающую дальнейшему определению ртути.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,84 г/см^3).

Гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$, раствор 100 г/дм^3. 10 г гидроксиламина растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Водорода пероксид H_2O_2, раствор. 10 см^3 пергидроля (33 %) разбавляют водой до 100 см^3. Раствор хранят в темной склянке.

Кислота азотная HNO_3, раствор. 16,7 см^3 кислоты (плотность – 1,39 г/см^3) разбавляют водой до 1 дм^3.

Калий марганцевокислый $KMnO_4$, раствор 30 г/дм^3. 3 г соли растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см^3.

Калий марганцевокислый $KMnO_4$, раствор 1 н. 31,6 г соли растворяют в воде, объем раствора доводят до 1 дм^3.

Трилон Б, раствор 1 н. 186 г трилона Б растворяют в воде, объем доводят до 1 дм^3.

Калий роданистый KCNS, раствор 100 г/дм^3. 10 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Аммиак NH_4OH, водный раствор 1:100. Один объем аммиака (25 %) растворяют в 100 см^3 воды.

Хлороформ медицинский.

Кислота аскорбиновая, раствор 30 г/дм^3, 3 г кислоты растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3. Раствор готовят перед проведением анализа.

Кислота соляная HCl раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,19 г/см^3).

Основной раствор дитизона $C_7H_7N_3S = NC_6H_5$, $1 \cdot 10^{-3}$ М. 0,0641 г дитизона растворяют в 250 см^3 хлороформа.

Рабочий раствор дитизона, $1 \cdot 10^{-4}$ М. Перед анализом основной раствор разбавляют в 10 раз хлороформом.

Очистка дитизона. 1 г препарата, имеющегося в продаже, растворяют в 100 см^3 хлороформа, жидкость помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 10 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (30 г/дм^3) и 100 см^3 раствора гидроксиламина (100 г/дм^3). Встряхивают смесь в воронке в течение двух минут, затем оставляют воронку в вертикальном положении до полного расслоения. Дитизон переходит в вод-

ный слой в виде желтого первичного дитизоната аммония, а продукты его окисления остаются в слое органического растворителя, окрашивая его в желтый или коричневый цвет. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 1 дм^3, следя за тем, чтобы в водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа. Извлечение дитизона свежими порциями аммиачного раствора с аскорбиновой кислотой повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не будут окрашены в желтый цвет (для этого обычно требуется 5–6 извлечений).

Аммиачные растворы, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку, подкисляют раствором соляной кислоты (1:1) до кислой реакции, пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого перейдет в бледно-зеленый. Осадок дитизона отфильтровывают через бумажный фильтр, 2–3 раза промывают раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей из промывалки в нижнюю часть фильтра, и оставляют на воздухе до высушивания. Сухой очищенный дитизон хранят в плотно закрытой посуде в темном месте.

Ртуть азотнокислая $Hg(NO)_2 \cdot 0,5H_2O$, основной стандартный раствор, содержащий Hg^{2+} 0,1 мг/см^3. 0,166 г соли ртути растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве воды, подкисляют 2–3 каплями концентрированной HNO_3, объем доводят до метки водой.

Рабочий стандартный раствор ртути, содержащий Hg^{2+} 0,001 мг/см^3. 1 см^3 основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и объем доводят водой до метки. Срок годности 2–3 дня. Раствор хранят в прохладном темном месте.

Проведение анализа

100–200 см^3 пробы помещают в плоскодонную колбу со шлифом, приливают 10 см^3 раствора H_2SO_4 (1:1) и несколько капель раствора $KMnO_4$ (1 н), присоединяют к обратному холодильнику и кипятят в течение 10 мин. Если раствор обесцвечивается, добавляют 2–3 капли раствора $KMnO_4$, окраска должна сохраняться в течение 15 мин. Большой избыток перманганата мешает определению.

После охлаждения пробы обратный холодильник ополаскивают небольшими порциями воды в колбу, отсоединяют и по каплям добавляют раствор солянокислого гидроксиламина (100 г/дм^3) до полного обесцвечивания раствора. Переносят

пробу в делительную воронку на 250 $см^3$, приливают 10 $см^3$ раствора уксусной кислоты, 5 $см^3$ раствора трилона Б, 0,5 $см^3$ раствора KCNS, тщательно перемешивают. Затем добавляют 5 $см^3$ рабочего раствора дитизона в хлороформе и встряхивают смесь в течение двух минут. После расслоения смеси сливают хлороформенный раствор в градуированную пробирку с притертой пробкой и доводят объем экстракта до 5 $см^3$. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при λ = 490 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. Параллельно проводят в тех же условиях "холостое" определение.

Массовую концентрацию Hg^{2+} определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В плоскодонные колбы со шлифами на 250 $см^3$ помещают 200 $см^3$ дистиллированной воды, приливают пипеткой рабочий стандартный раствор ртути (0,001 мг/$см^3$) в количествах 0,0; 0,1; 0,2; ...; 1,0; ...; 5,0 $см^3$, что соответствует массовой концентрации ртути в пробах 0,0; 0,0001; 0,0002; ...; 0,001; ...; 0,005 мг/$см^3$. Растворы обрабатывают описанным ранее способом.

По полученным данным строят калибровочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация ртути в пробе с учетом "холостой" пробы, мг/$см^3$; на оси ординат – соответствующая оптическая плотность.

Обработка результатов

Массовую концентрацию ртути X (мг/$дм^3$) определяют по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация ртути в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/$см^3$; V – объем пробы, взятый для анализа, $см^3$.

Допустимые расхождения между повторными определениями при концентрации ртути от 0,1 до 2,0 мг/$дм^3$ составляет 4 %.

7.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

Мышьяк в природных водах распространен незначительно, что объясняется низким содержанием его в горных породах. Миграция его в водах происходит, в основном, в форме ионов $HAsO_3^{2-}$ и $HAsO_3^-$. Содержание мышьяка в водах газовых и

газоконденсатных месторождений измеряется единицами мкг и ниже. В пластовых водах, содержащих сероводород, мышьяк, как правило, не обнаруживается, что связано с соосаждением его в виде сульфида мышьяка.

В силу высокой токсичности, определение мышьяка должно быть включено в комплекс компонентов при проведении гидрогеоэкологического мониторинга.

Приводится колориметрический метод определения.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб", консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты из расчета 3 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Определение проводят не позже трех суток после отбора.

Сущность метода. Метод основан на извлечении всех форм мышьяка из воды гидроксидом железа с последующим восстановлением мышьяка хлористым оловом до коллоидного элементного мышьяка. При этом раствор окрашивается в красновато-коричневый цвет, интенсивность которого пропорциональна содержанию мышьяка.

Мешающие влияния. Определению мешают:

органические соединения, их устраняют кипячением пробы с добавлением серной кислоты и пероксида водорода;

железо, мышьяк может выпадать в осадок с гидроксидом железа, поэтому при исследовании железистых вод осадок проверяют на присутствие мышьяка.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4, плотность – 1,84 г/$см^3$.

Водорода пероксид H_2O_2, 33%-ный.

Кислота соляная HCl, раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,19 г/$см^3$).

Железо хлорное $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, раствор 100 г/$дм^3$. 13,9 г хлорного железа помещают в колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют и доводят до метки раствором соляной кислоты (1:1).

Аммиак NH_4OH, водный раствор. К 440 $см^3$ раствора аммиака (25%-ного) добавляют воду до объема 1 $дм^3$.

Железо-аммиачные квасцы $Fe(NH_4) \cdot (SO_4)_2$, раствор 100 г/$дм^3$. 10 г квасцов помещают в колбу на 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, раствор 10 г/$дм^3$. 1 г соли помещают в мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$, растворяют и доводят объем до метки раствором соляной кислоты (1:1).

Олово хлористое $SnCl_2$, раствор. 10 г металлического гранулированного олова растворяют в концентрированной HCl в

мерной колбе вместимостью 100 см^3 при нагревании на водяной бане. Выдерживают в течение 2–3 ч. После охлаждения объем доводят кислотой до метки. Используют только свежеприготовленный раствор.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 1 н. Готовят из фиксанала или 4 г щелочи растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1 н. Готовят из фиксанала, содержимое ампулы растворяют в воде и объем доводят до 100 см^3.

Стандартный раствор, содержащий мышьяк 0,1 мг/см^3. 0,132 г As_2O_3 растворяют в 10 см^3 раствора гидроксида натрия, прибавляют 10 см^3 раствора серной кислоты (1 н) и доводят дистиллированной водой до 1 дм^3.

Рабочий стандартный раствор, содержащий мышьяк 0,001 мг/см^3. Готовят разведением основного стандартного раствора в 100 раз. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

Проведение анализа

Аликвоту исследуемой воды, содержащую не более 0,2 мг мышьяка, доводят до 100 см^3 дистиллированной водой, прибавляют 0,5 см^3 железо-аммиачных квасцов, нагревают до кипения, прибавляют по каплям аммиак до полного осаждения железа и оставляют на водяной бане на 15–20 мин. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой с NH_4OH (несколько капель). Затем подставив под воронку стакан, в котором проводилось совместное осаждение железа и мышьяка, растворяют на воронке осадок 2–3 см^3 горячей HCl (1:1) и переводят фильтрат из стакана в пробирку вместимостью 20 см^3. К полученному раствору, объем которого не должен превышать 5–7 см^3, добавляют 1 см^3 раствора $CuSO_4$ в HCl и 5 см^3 раствора хлористого олова в кислоте.

Доводят объем раствором соляной кислоты (1:1) до 15 см^3, нагревают на водяной бане 20 мин, охлаждают и колориметрируют при λ = 560 нм. Параллельно проводят “холостое” определение с 100 см^3 дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В градуированные пробирки вместимостью 20 см^3 отмеривают 0,0; 0,1; 0,2; ...; 1,5 см^3 рабочего стандартного раствора мышьяка (0,001 мг/см^3), что соответствует содержанию мышьяка в пробах 0,0; 0,0001; 0,0002; ...; 0,0015 мг/см^3. Прибавляют 2–3 капли хлорида железа в соляной кислоте, 1 см^3 $CuSO_4$ и 5 см^3 раствора хлорис-

того олова в соляной кислоте, как при выполнении определения. Доводят объем соляной кислотой до 15 см^3, нагревают на водяной бане 20 мин, охлаждают и колориметрируют. По полученным данным строят калибровочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация мышьяка в пробе, мг/см^3; на оси ординат – соответствующее значение оптической плотности с учетом "холостого" определения.

Обработка результатов

Массовую концентрацию мышьяка X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V.$$

где a – массовая концентрация As в пробе, найденная по графику, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Допустимые расхождения при повторных определениях при концентрации мышьяка 0,1 мг/дм^3 – 20 %.

Пример. 100 см^3 определяемой воды, обработанной согласно методике, соответствует по цвету раствору, содержащему 1,3 см^3 стандартного раствора мышьяковистого натрия (или 0,0013 мг As в 1 см^3).

$$X = 1{,}3 \cdot 0{,}001 \cdot 1000 : 100 = 0{,}013 \text{ мг/дм}^3.$$

7.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Ванадий – один из наиболее рассеянных элементов: содержание его в земной коре составляет 0,015 %, постоянно обнаруживается в нефтях, битумах, торфах, углях. Растворенный в природных водах ванадий часто не имеет генетической связи с нефтью, но иногда используется в корреляционных целях.

Ванадий образует в воде устойчивые анионные комплексы $(V_4O_{12})^{4-}$ и $(V_{10}O_{26})^{6-}$. Существенную роль в миграции ванадия выполняют растворенные комплексные соединения с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами.

Максимальное содержание ванадия в природных водах – 0,5 мг/дм^3. Предельно допустимая концентрация ванадия в водоемах по санитарно-токсикологическому показателю составляет 0,1 мг/дм^3.

Приводится колориметрический метод определения ванадия.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют добавлением 5 см^3 концентрированной азотной кислоты на 1 дм^3 исследуемой воды. Объем пробы – от 500 до 1000 см^3.

Сущность метода. Метод основан на фотометрическом определении ванадия в кислой среде в виде окрашенного тройного комплексного соединения с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и пероксидом водорода.

Мешающие влияния. Определению мешают алюминий, железо, титан. Их устраняют концентрированием ванадия на гидроксиде магния.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Натрия гидроксид $NaOH$, раствор 40 г/дм^3. 4 г щелочи растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Магния сульфат $MgSO_4$, раствор 100 г/дм^3. 10 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Фенолфталеин (индикатор), раствор 1 г/дм^3. 0,1 г индикатора помещают в цилиндр, объем доводят водой до 100 см^3.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:9. К девяти объемам воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,84 г/дм^3).

Водорода пероксид H_2O_2, раствор 1:29. 1 объем пероксида водорода (плотность – 1,112 г/дм^3) растворяют в 29 объемах дистиллированной воды. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Калий марганцевокислый $KMnO_4$, раствор 10 г/дм^3. 1 г соли растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Натрий азотистокислый $NaNO_2$, раствор 10 г/дм^3. 1 г соли помещают в цилиндр вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки водой.

Мочевина (карбамид) $CO(NH_2)_2$, раствор 100 г/дм^3. 10 г мочевины помещают в цилиндр вместимостью 100 см^3 и доводят объем водой до метки.

Натрий фтористый NaF, раствор 40 г/дм^3. 4 г натрия соли помещают в цилиндр вместимостью 100 см^3 и доводят до метки водой.

4-(2-пиридилазо)-резорцин (мононатриевая соль) $C_{11}H_8O_2Na \times \times H_2O$, раствор 0,5 г/дм^3. 0,05 г соли помещают в цилиндр и доводят водой до 100 см^3. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Ванадия окись V_2O_5, стандартный раствор, содержащий ванадий 0,1 мг/см^3. 0,1785 г прокаленной при 500 °С окиси ванадия, растворяют в 5 см^3 раствора $NaOH$ (40 г/дм^3), нейтрализуют раствором H_2SO_4 (1:9), добавляют избыток 10–20 см^3 кис-

лоты. Затем переносят в мерную колбу на 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Рабочий раствор, содержащий ванадий 0,01 мг/см^3. 10 см^3 стандартного раствора переносят в мерную колбу на 100 см^3 и доливают до метки водой. Раствор готовят в день применения.

Проведение анализа

В случае, если проба воды была подкислена при отборе (законсервирована), перед определением аликвоту нейтрализуют щелочью. Для расчета объема щелочи 10 см^3 отдельной пробы в присутствии фенолфталеина титруют раствором гидроксида натрия (40 г/дм^3).

100 см^3 исследуемой пробы нейтрализуют рассчитанным объемом щелочи, добавляют еще 2 см^3 раствора $NaOH$ (40 г/дм^3), перемешивают, добавляют 2 см^3 раствора $MgSO_4$ (100 г/дм^3), перемешивают и оставляют в покое до полного осаждения осадка (можно оставить на ночь). Если проба содержит достаточно большое количество магния, что видно по выпадению осадка из пробы после добавления в нее щелочи, сернокислый магний в пробу не добавляют.

После отстаивания большую часть раствора над осадком сливают сифоном, а остаток отфильтровывают через фильтр (белая лента). Осадок на фильтре промывают 1–2 раза небольшим количеством дистиллированной воды, воронку с промытым осадком переносят в мерную колбу на 50 см^3 и растворяют осадок 10 см^3 раствором H_2SO_4 (1:9), собирая фильтрат в мерную колбу. Фильтр после растворения осадка промывают 1–2 раза небольшим количеством дистиллированной воды.

К раствору в мерной колбе приливают 0,5 см^3 раствора пероксида водорода (1:29) и по каплям раствор марганцевокислого калия (10 г/дм^3) до устойчивой розовой окраски. Через 1–2 мин добавляют по каплям при перемешивании раствор азотистокислого натрия (10 г/дм^3) до появления слабо-желтой окраски и не позднее чем через 1 мин приливают 5 см^3 раствора мочевины (100 г/дм^3) (чтобы при анализе выдержать интервал времени, работают одновременно с партией в шесть проб).

Затем при постоянном перемешивании добавляют 2 см^3 раствора фтористого натрия (40 г/дм^3), 2,5 см^3 раствора мононатриевой соли (0,5 г/дм^3) и 2 см^3 раствора пероксида водорода, доливают водой до метки и выдерживают в кипящей водяной бане в течение 10 мин. После этого пробу охлаждают в кристаллизаторе со льдом в течение 15 мин и сразу колориметри-

руют при λ = 540 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм. Параллельно проводят “холостое” определение со 100 см^3 дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В стаканы на 100 см^3 пипеткой помещают 0,0; 0,3; 0,5; ...; 3,0 см^3 рабочего стандартного раствора (0,01 мг/см^3), что соответствует массовой концентрации ванадия в пробе 0,0; 0,003; 0,005; ...; 0,030 мг/см^3. Приливают водопроводную воду (для лучшего образования осадка $Mg(OH)_2$) до объема 100 см^3 и далее ведут определение, как указано в проведении анализа.

Растворы колориметрируют и по полученным данным строят калибровочный график, откладывая: по оси абсцисс – массовую концентрацию ванадия в пробе, мг/см^3; по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности с учетом “холостой” пробы.

Обработка результатов

Содержание ванадия X (мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V.$$

где a – массовая концентрация ванадия в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см^3; V – объем исследуемой пробы, взятый на анализ, см^3.

Допустимые расхождения при повторных определениях составляют 20 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа V – 100 см^3; оптическая плотность “холостой” пробы – 0,06; оптическая плотность пробы с поправкой на “холостой” опыт – (0,08 – 0,06) = = 0,02; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая концентрация ванадия a – 0,01 мг/см^3. X = = 0,01·1000/100 = 0,1 мг/дм^3.